第30卷 第3期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 3
2016年3月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH March 2016

纳米磷酸钡在环氧涂层中的防腐蚀机理研究*

孙 伟[1] 祝郦伟[2] 刘福春[1] 韩恩厚[1] 柯 伟[1] 钱洲亥[2] 揭敢新[3]

1. 中国科学院金属研究所 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室 沈阳 110016
2. 国网浙江省电力公司电力科学研究院 杭州 310014
3. 中国电器科学研究院有限公司 工业产品环境适应性国家重点实验室 广州 510663

摘 要 通过水热法制备片状纳米磷酸钡, 利用电化学阻抗谱和盐雾试验测试方法, 研究纳米磷酸钡对环氧涂层耐蚀性的影响。研究发现, 环氧涂层中纳米磷酸钡与金属基体腐蚀产物FeO反应生成不溶性$FePO_4$, 在腐蚀区形成隔离层, 进而提高涂层的耐蚀性, 在本实验中添加5%片状纳米磷酸钡环氧涂层的耐蚀性最高。

关键词 复合材料, 纳米磷酸盐, 输电线路杆塔, 电力设施防护

分类号 TB174 文章编号 1005-3093(2016)03-0192-07

Anticorrosion Mechanism of Epoxy Coating with Nano-flake Barium Phosphate

SUN Wei[1] ZHU Liwei[2] LIU Fuchun[1**] HAN En-hou[1] KE Wei[1] QIAN Zhouhai[2] JIE Ganxin[3]

1. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

2. State Grid Zhejiang Electric Power Research Institute, Hangzhou 310014, China

3. State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, China National Electric Apparatus Research Institute Co., Ltd，Guangzhou 510633, China

*Supported by the Key Technology of Corrosion Control on Wind Power Equipment Academician Workstation Project 2013B090400023 and State Grid Practical Project No.zdk/gw001-2012.

Manuscript received May 19, 2015; in revised form September 2, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)23915895, E-mail: fcliu@imr.ac.cn

ABSTRACT Nano-flake barium phosphate was prepared by hydrothermal synthesis, and then the effect of which as pigment on the corrosion behavior of epoxy coating was investigated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and salt spray tests. The results show that the nano-flake barium phosphate in the epoxy coating can react with iron oxide, the corrosion product of metal substraste, to generate an insoluble $FePO_4$ as a barrier on the corrosion spot, thereby to enhance the corrosion resistance of the coating; Among others, an epoxy coating with 5 mass% nano flake barium phosphate shows the highest corrosion resistance.

KEY WORDS composite, nanometer phosphate, transmission line tower, protection for electric power facilities

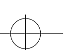
磷酸盐作为传统的防锈颜料, 其在溶剂型涂料中的防锈能力已经得到了涂料界的肯定[1-3], 是无毒防锈颜料中最重要的组成部分。磷酸盐作为涂料的防锈颜料, 它的防腐机理十分复杂, 一种机理认为: 正磷酸盐的金属和磷酸根离子与金属基体发生缓慢反应, 生成一种致密而又具有牢固附着性的磷化膜, 阻挡腐蚀介质对基体的腐蚀。郝永胜等[4]发现证实环氧涂层中磷酸锌能与钢基材的界面发生反应生成含有$FePO_4$的磷化膜。除磷化外, 磷酸盐还能与涂料中的羧基和羟基, 以及腐蚀介质中的某些离子发生反应[5]生成络合物, 紧密附着在基材表面上形成保护性膜[6]。曹佳等[7]研究了磷酸锌的缓蚀作用, 发现环氧涂层中加入磷酸锌大大减缓了金属基材腐蚀速度。Tamilselvi 等[8]将纳米磷酸锌添加到涂层中, 发现纳米磷酸盐与金属基体之间产生

* 广东省中国电器院风电装备腐蚀控制关键技术院士工作站项目2013B090400023和国家电网公司科技项目zdk/gw001-2012资助。

2015年5月19日收到初稿; 2015年9月2日收到修改稿。

本文联系人: 刘福春, 研究员

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.296



磷化作用, 而且纳米粒子可以提高涂层致密性。而目前, 作为磷酸盐种类之一的磷酸钡应用于涂层中的耐腐蚀研究还未曾报道。本文利用水热法制备了片状纳米磷酸钡, 通过电化学阻抗谱测试和盐雾实验研究片状纳米磷酸钡对环氧涂层耐蚀性的影响和作用机理。

1 实验方法

1.1 制备片状纳米磷酸钡

取0.3 mol/L硝酸钡溶液100 mL和0.36 g十六烷基三甲基溴化铵进行磁力搅拌溶解形成溶液A。然后取0.2 mol/L的磷酸三钠溶液100 mL加入到溶液A中, 在40℃条件下进行磁力搅拌2 h, 形成白色沉淀。再迅速把白色乳液转移至聚四氟乙烯反应釜中, 在180℃条件下反应12 h, 反应完成后进行冷却, 过滤洗涤3次, 在60℃条件下烘24 h得到白色粉末[8]。

1.2 制备纳米复合环氧涂层

按配方比例称取一定量的环氧树脂、稀释剂和助剂, 分别加入总质量分数为0%、1%、3%、5%的片状纳米磷酸钡粉体进行高速分散, 之后加入球磨罐中进行球磨, 球磨6 h后过滤得到所需涂料组分A。涂料组分B为聚酰胺固化剂, 组分A与组分B质量配比为100∶36。

以Q235钢板为基体, 进行喷砂处理。在0.6 MPa空气压力下利用空气喷涂方法制备涂层, 喷涂后的涂层在室温25℃下放置7 d, 进行固化。涂层干膜厚度为(75±5) μm, 部分试样(150 mm×75 mm×3 mm)用于盐雾试验, 部分试样(50 mm×50 mm×3 mm)用于电化学试验。

将质量分数为0%、1%、3%和5%的纳米磷酸钡所制备的环氧涂层依次用B_0、B_1、B_3和B_5表示。

1.3 测试与表征

依据国家标准《GB/T1771-2007》进行盐雾试验, 采用连续喷雾方式。试验溶液5%NaCl(质量百分比)水溶液, 试验温度为(35±2)℃。利用DMAX/2400X-射线衍射仪(Rigaku Denki)测试片状纳米磷酸钡的X射线衍射光谱(XRD), Cu-$K\alpha$为放射源(40 kV, 100 mA)。用ESEM(ESEMXL30 FEG)环境扫描电镜观察片状纳米磷酸钡和涂层的微观形貌。同时采用ESEM所携带的附件EDX来分析腐蚀产物中元素的种类和含量。通过电化学阻抗谱(EIS)对涂层进行电化学测试分析, 采用273A电化学阻抗测试系统。在开路电位下进行测量, 测量频率范围为100 kHz～10 mHz, 测量信号为幅值10 mV的正弦波。电解池采用三电极体系, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 涂层/基体试样为工作电极, 工作电极的有效面积约12.56 cm^2, 腐蚀介质3.5%NaCl溶液。利用ZSimpWin阻抗分析软件进行电化学阻抗数据分析。

2 结果与讨论

2.1 片状纳米磷酸钡扫描电镜分析

通过水热法合成磷酸钡, 利用SEM观察了磷酸钡微观形貌, 利用EDX对磷酸钡表面元素进行了分析, 如图1所示。

从纳米磷酸钡SEM图(图1)和纳米磷酸钡TEM图(图2)可以看出, 磷酸钡为片状形貌, 厚度为纳米级, 约67 nm。通过EDS元素分析, 它含有Ba、O、P元素。

2.2 X射线衍射分析

图3为制备的片状纳米磷酸钡XRD图。通过

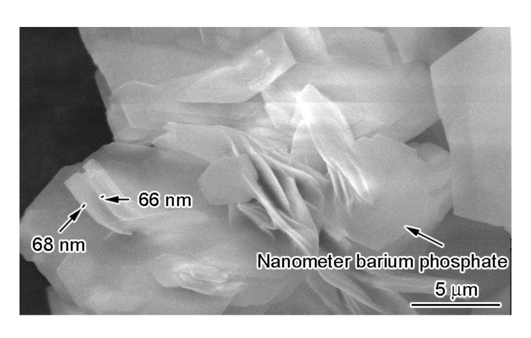


图1 纳米磷酸钡SEM

Fig.1 SEM micrograph diagram of nanometer barium phosphate

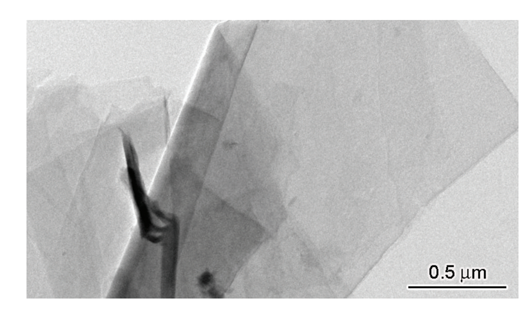


图2 纳米磷酸钡TEM图

Fig.2 TEM micrograph of nanometer barium phosphate

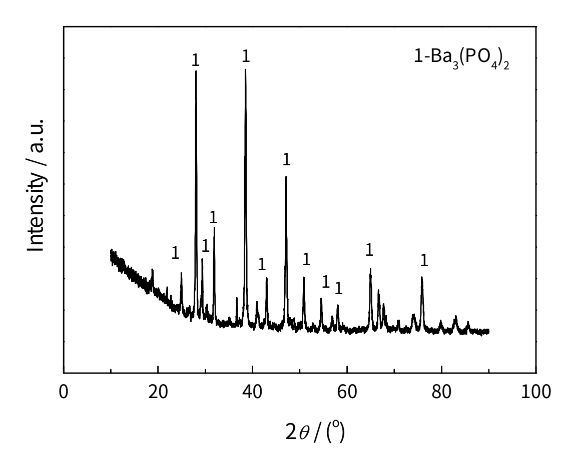


图3 纳米磷酸钡的XRD图

Fig.3 XRD diagram of nanometer barium phosphate

XRD衍射图与磷酸钡标准PDF卡片(25-0028)对照，XRD衍射峰值数据与晶体磷酸钡标准衍射峰值数据完全吻合，因此合成物质为磷酸钡。

2.3 涂层耐蚀性研究

片状纳米磷酸钡含量不同的环氧涂层试样经盐雾试验2000 h后，表面腐蚀形貌见图4，试样划痕处截面形貌见图5。

图4从左到右依次为未添加、添加1%，3%和5%片状纳米磷酸钡的环氧涂层试样经盐雾试验2000 h后的表面照片。由图4观察到盐雾试验2000 h后各涂层表面划痕处均出现不同程度的腐蚀现象，B_0涂层腐蚀最为严重，涂层试样划痕处锈蚀宽度为1.63 mm，涂层出现大面积锈蚀起泡现象，锈蚀面积约为15%，锈蚀涂层产生中等大小气泡，起泡面积为80%。添加片状纳米磷酸钡的环氧涂层试样盐雾试验2000 h后，随着环氧涂层中片状纳米磷酸钡含量的增加，试样锈蚀程度减小，其中B_1涂层试样划痕处锈蚀宽度为1.61 mm，表面出现中等气泡，起泡面积约20%；

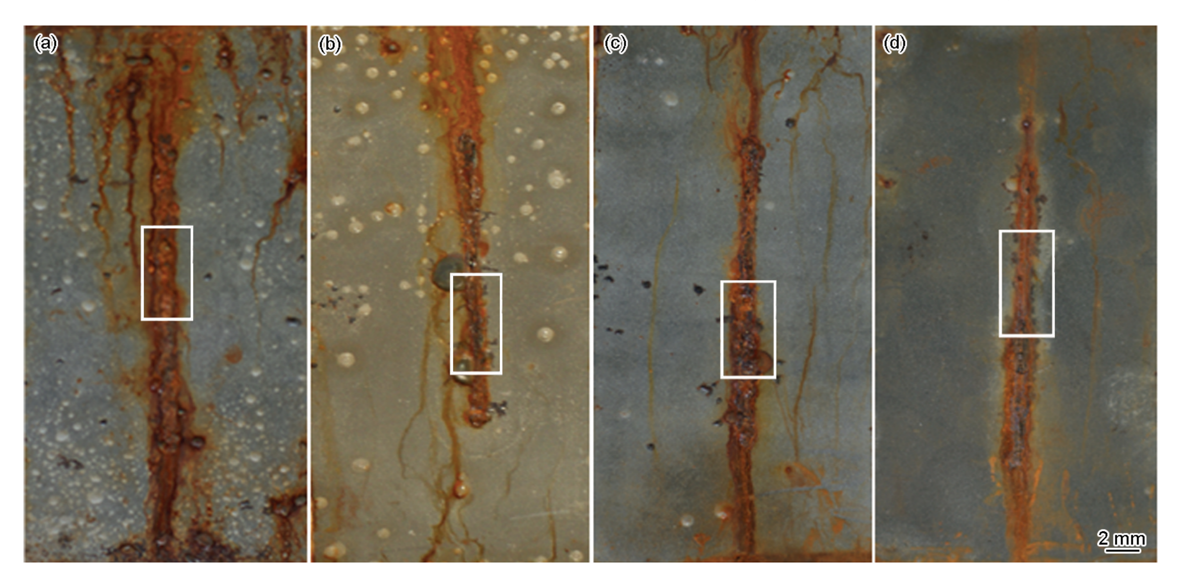


图4 涂层试样经盐雾试验2000 h后的照片

Fig.4 Photos of the coated Q235 steel samples after salt spray test for 2000 h, (a) B0, (b) B1, (c) B_3 and (d) B_5

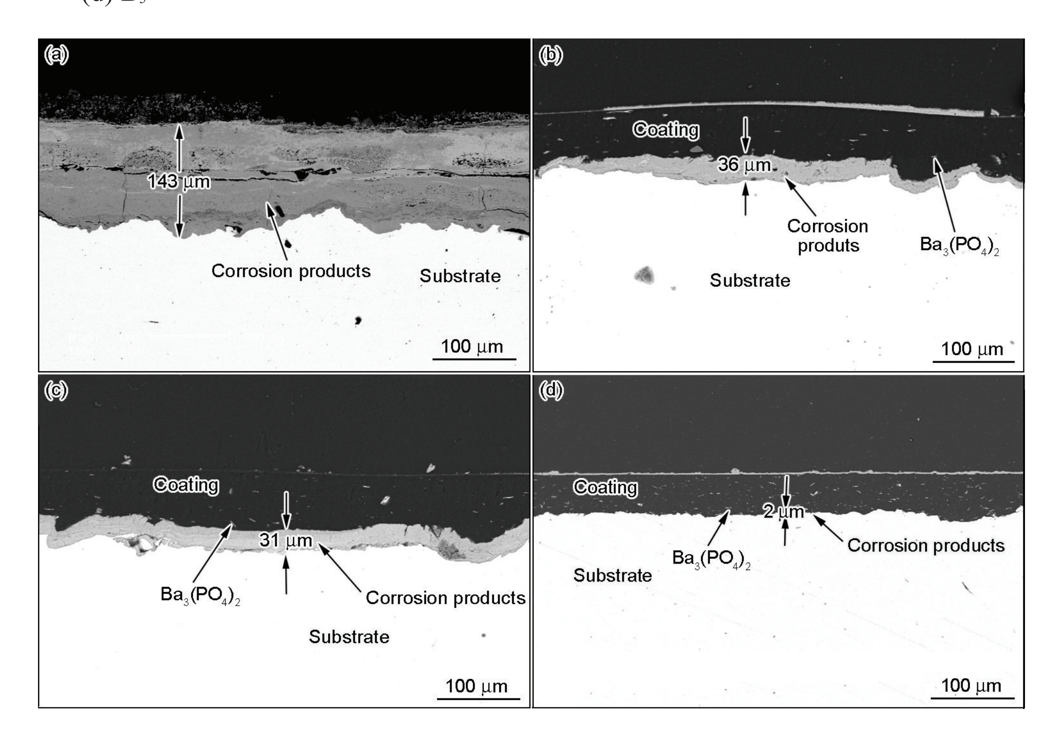


图5 盐雾试验2000 h后涂层试样划痕部位截面的SEM像

Fig.5 SEM micrographs of the scribe sections of coated panels after 2000 h salt spray test. (a) B0, (b) B_1, (c) B_3 and (d) B_5

B_3涂层试样划痕处锈蚀宽度为1.32 mm, 起泡面积为3%; B_5环氧涂层锈蚀程度最小, 涂层表面出现轻微的腐蚀变色, 划痕处锈蚀宽度为0.84 mm, 有少量的起泡现象, 起泡面积约为1%。

图5为盐雾试验2000 h后试样划痕(如图4试板所标记的)试验截面SEM图, 盐雾2000 h后四种涂层试样划痕处均出现不同程度的锈蚀现象, B_0涂层划痕处基体锈蚀程度最为严重, 划痕处基体锈蚀厚度为143 μm; B_1涂层划痕处基体锈蚀厚度为36 μm; B_3涂层基体划痕处锈蚀厚度为31 μm; B_5涂层试样基体锈蚀厚度为2 μm; B_5涂层表现出较好的耐蚀性。

通过盐雾试验2000 h后试样表面腐蚀状态和划痕处截面基体SEM图可以看出, 添加片状纳米磷酸钡可提高涂层的耐蚀性, 本实验中添加5%片状纳米磷酸钡耐蚀性最佳。由于片状纳米磷酸钡添加到环氧涂层中, 提高涂层的致密性, 进而提高涂层的屏蔽作用, 涂层的耐蚀性得到改善。

图6为4种环氧涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间阻抗谱。图6a为B_0涂层试样在3.5%NaCI溶液中浸泡不同时间EIS图谱, B_0涂层试样在3.5%NaCl溶液中浸泡76 h后涂层阻抗值在10^{10} $\Omega\cdot cm^2$左右, 当浸泡148 h后涂层的阻抗值降低到10^8 $\Omega\cdot cm^2$, 浸泡时间为872 h后阻抗出现最低值10^6 $\Omega\cdot cm^2$, 当B_0涂层试样浸泡1043 h后出现上升趋势, 浸泡时间达到1250 h后涂层试样阻抗值继续下降。即随着浸泡时间的增加, B_0涂层试样阻抗值呈现下降、上升、下降的变化趋势。分析其原因主要是由于涂层试样表面孔隙深处基体发生锈蚀反应, 生成的锈蚀产物堆积在基体表面, 进而对腐蚀介质渗透到基体中起到一定的阻挡作用, 因此阻抗值出现下降、上升、下降的变化趋势。B_1涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡过程中阻抗值一直在10^7 $\Omega\cdot cm^2$以上, 浸泡214 h时涂层阻抗值下降到10^9 $\Omega\cdot cm^2$以下, 高于B_0涂层试样的阻抗值。由于涂层中添加的片状纳米磷酸钡阻挡了腐蚀介质向涂层中渗透, 使腐蚀介质很难渗透到涂层与基体界面中, 从而提高了涂层的耐腐蚀性能。B_3涂层试样浸泡过程中出现缓慢下降, 随着浸泡时间的延长, 涂层阻抗值保持在10^8 $\Omega\cdot cm^2$以上, 浸泡214 h后, B_3涂层阻抗值出现下降, 浸泡1250 h时B_3涂层阻抗值为10^8 $\Omega\cdot cm^2$左右。在整个浸泡过程中B_3涂层阻抗值高于B_0、B_1涂层的。B_5涂层在整个浸泡过程中, 阻抗值保持在10^8 $\Omega\cdot cm^2$以上, 随着浸泡时间的延长, 阻抗值呈现缓慢降低趋势。但未出现由于基体锈蚀产生腐蚀产物阻挡腐蚀介质渗透而出现的阻抗值先下降后上升变化现象, 因此B_5涂层浸泡1250 h后涂层仍具有一定的耐蚀性, 分析原因是由于B_5添加的片状纳米磷酸钡堆积在涂层中, 堵塞了涂层的一些微孔, 从而减慢了基体的腐蚀速度。

为了更好的分析腐蚀机理, 根据图7所示的等效电路图对4种涂层的阻抗谱图进行拟合, 其中高频段时间常数代表了涂层的特性, 低频段时间常数代表涂层下金属界面腐蚀的特性。B_1、B_3和B_5涂层在整个浸泡过程的等效电路图为$R(QR)$; B_0涂层在浸泡过程中等效电路图为$R(QR)$, 浸泡后期为$R(Q(R(QR)))$, 其中, R_s为溶液电阻, Q_c为涂层表面腐蚀介质界面常相位角元件, 其中参数n=0时代表纯电阻, n=1时代表纯电容, R_c为涂层孔隙电阻, Q_{dl}为界面双电层电容, R_{ct}为转移电荷电阻, 反映涂层与基材界面间的信息, Q_v、R_v分别为涂层深处的金属基材与腐蚀介质间的界面电容和反应电阻。图8为片状纳米磷酸钡环氧涂层电阻随浸泡时间的变化。在浸泡初期B_3涂层电阻最高, B_0涂层电阻最低。当浸泡到148 h后, 电阻值出现迅速下降波动趋势。200 h后, B_5涂层电阻值大于B_0、B_1、B_3涂层电阻, B_0涂层电阻最小。分析原因是由于B_5涂层添加的片状纳米磷酸钡堆积在涂层中, 堵塞了涂层的一些微孔, 从而减慢了基体的腐蚀速度。

图9为添加不同含量片状纳米磷酸钡的环氧涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡时, 涂层吸水率随浸泡时间的变化趋势图。

通过电化学阻抗谱的参数计算了涂层的吸水率。采用Brasher和Kingsbury[9]在1954年提出的公式[9], 根据涂层的电容求解涂层内水的含量

$$\phi_w = \frac{\lg(C_f/C_0)}{\lg(\varepsilon_w)} \quad (1)$$

公式(1)中, C_f是涂层某一时刻电容; C_0是涂层的干膜电容(即涂层未吸水时的电容); ε_w是水的介电常数, 在20℃时为80.1; ϕ_w是涂层内水的体积分数。经阻抗数据拟合得到的四种涂层浸泡吸水率与时间的变化曲线见图9。在浸泡初期各曲线近似表现为线性关系, 随着浸泡时间延长, 涂层吸水率逐渐增加, B_0涂层在浸泡过程中吸水率最大, B_5吸水率变化曲线最小。根据公式(1)涂层电容值大小与水分子渗入涂层的多少有密切关系, 水分子渗入量越大, 吸水率越高, 涂层电容值越大, 其抗腐蚀介质能力越差。相反, 涂层电容值越小说明涂层的抗渗透性能越好。片状纳米磷酸钡对环氧涂层进行填充使涂层致

密性提高，能更好的阻碍水分子的渗入。由于B_5涂层添加的片状纳米磷酸钡能更好的堆积在涂层中，提高了涂层的密闭性，阻碍了腐蚀介质中水分子的渗入。

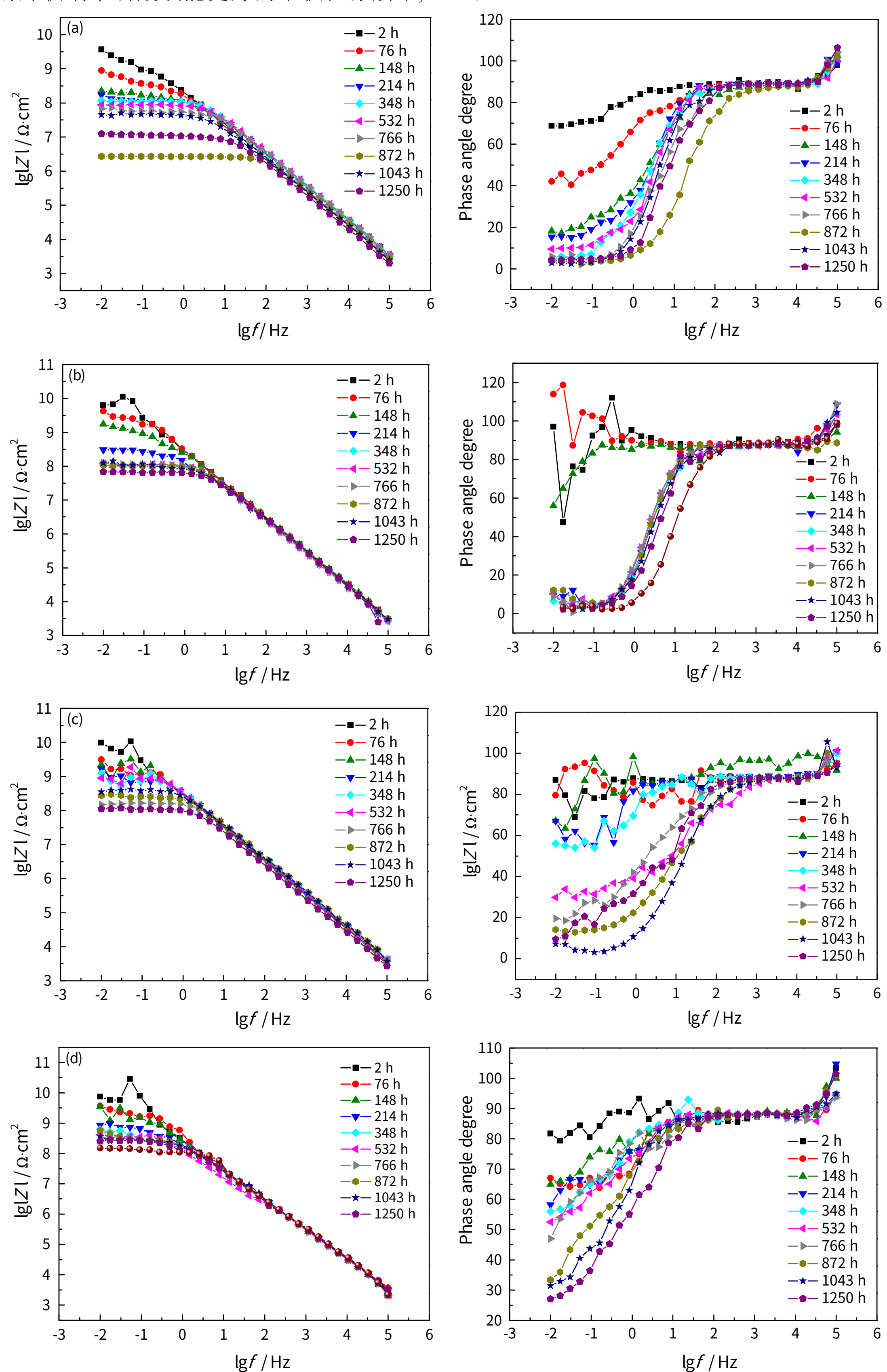


图 6 不同含量片状纳米磷酸钡的涂层试样在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的阻抗谱Bode图

Fig.6 Bode plots of coated panels with different loading of nano-$Ba_3(PO_4)_2$ after different immersiong time in 3.5%NaCl solution, (a) B_0, (b) B_1, (c) B_3 and (d) B_5

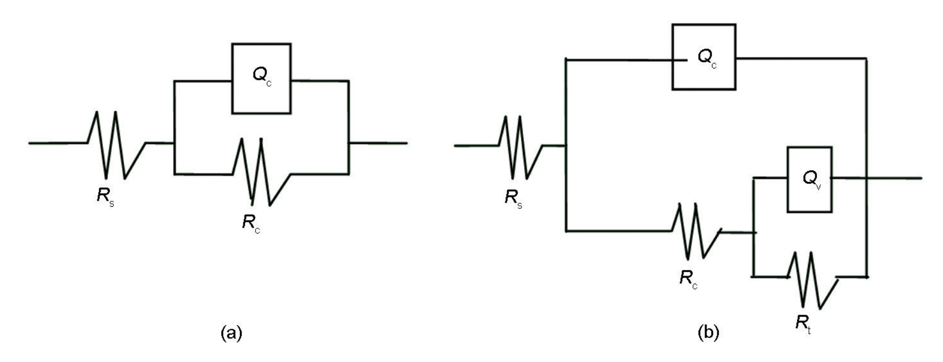


图7 等效电路图

Fig.7 Equivalent circuit models of the coated panels at different immersion stages. (a) with one time constant, (b) with two-time constant

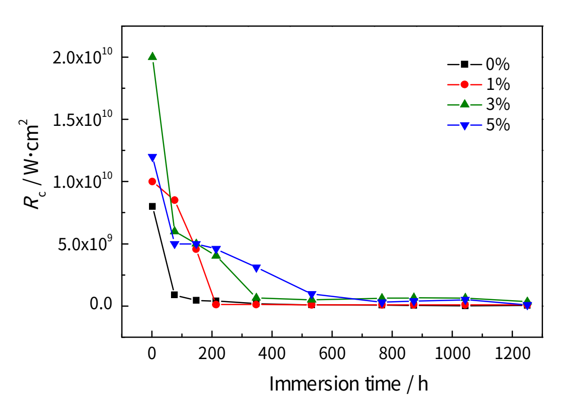


图8 涂层电阻随浸泡时间的变化

Fig.8 The change of coating resistance with immersion time

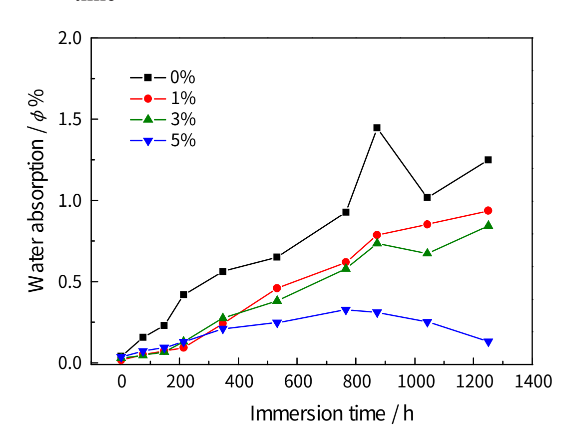


图9 涂层吸水率随浸泡时间的变化

Fig.9 The change of water absorption of the coatings with immersion time

2.4 腐蚀机理

利用XRD对涂层与基底的界面产物进行分析如图10所示。图10为添加5%片状纳米磷酸钡环氧涂层盐雾试验2000 h后, 涂层与Q235基材界面间XRD图, 通过对XRD图谱PDF卡片(30-0659)和(25-0028)分析腐蚀产物为$FePO_4$和$Ba_3(PO_4)_2$两种物质。通过浓度积计算得到$FePO_4$和$Ba_3(PO_4)_2$两种物质都为难溶物, $FePO_4$的溶解度小于$Ba_3(PO_4)_2$, 更容易形成稳定的不溶物。

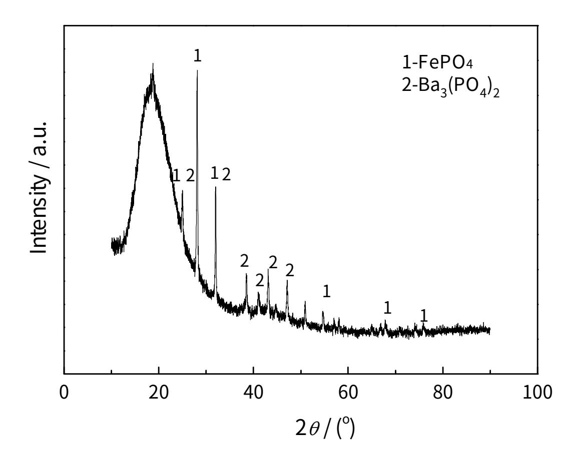


图10 涂层与Q235基底的界面XRD图

Fig.10 XRD diagram of the interface between the coating and Q235 substrate

腐蚀产物生成是按如下过程进行的。片状纳米磷酸钡与腐蚀介质水解所产生氢离子反应生成磷酸, 与金属基体Fe和金属基体在盐雾试验过程中所产生腐蚀产物FeO反应生成不溶性的$FePO_4$, 堆积在涂层与基体界面区, 磷酸铁保护膜难溶于水, 硬度高, 与基体附着力强, 形成基体与腐蚀介质的隔离层, 可有效阻止腐蚀反应的进一步进行, 从而达到极好的防锈效果。

另外, 片状纳米磷酸钡在涂层中薄片相叠, 能切断漆膜中的毛细孔, 延长腐蚀因子渗入漆膜的路径, 增加漆膜的封闭性, 屏蔽水、氧、离子等腐蚀介质的透过, 从而提高涂层的防蚀能力。其反应机理方程式为:

在阳极区发生铁的溶解, 在涂层/金属界面上存在氧时, Fe氧化成Fe^{2+}。

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \tag{2}$$

在涂层/金属界面上存在氧时, Fe^{2+}氧化成FeOOH

$$2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 3H_2O \rightarrow 2FeOOH + 4H^+ \tag{3}$$

当阳极液pH值不太低, 接近pH6时, 铁溶解形成Fe_3O_4和FeO

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e \quad (4)$$

$$Fe + H_2O \rightarrow FeO + 2H^+ + 2e \quad (5)$$

反应(3)、(4)、(5)的产物H^+将使阳极液酸化, 增加阳极的溶解速度, 当涂层含有磷酸钡颜料时, 发生如下反应:

$$Ba_3(PO_4)_2 + 4H^+ \rightarrow 3Ba^{2+} + 2H_2PO_4^- \quad (6)$$

$$FeO + H_2PO_4^- \rightarrow FePO_4 \quad (7)$$

3 结　论

通过水热法合成片状纳米磷酸钡。盐雾试验和电化学试验结果表明, 填充片状纳米磷酸钡可以提高环氧树脂涂层的耐蚀性, 在本实验中添加5%片状纳米磷酸钡环氧涂层耐蚀性最佳, 片状纳米磷酸钡在环氧涂层中的作用有两个方面: 一方面、片状结构的磷酸钡在漆膜中堆叠, 切断漆膜中的毛细孔, 延长腐蚀介质渗入漆膜的路径, 增加漆膜的封闭性, 屏蔽水、氧、离子等腐蚀介子的透过, 从而提高涂层的防蚀能力; 另一方面、环氧涂层中片状纳米磷酸钡与腐蚀介质水解所产生的氢离子反应生成磷酸, 再与金属基体Fe和盐雾试验过程中产生的腐蚀产物FeO反应生成不溶性$FePO_4$, 进而对腐蚀区形成隔离层, 提高涂层的耐蚀性。

参 考 文 献

1 LI Wanmo, SONG Yushu, DENG Shuzhen, *The Corrosion of Coating Metal* (Changsha: National University of Defense Technology Press, 2003)
(黎完模, 宋玉苏, 邓淑珍, 涂装金属的腐蚀(长沙, 国防科技大学出版社, 2003))

2 LIU Hongwei, XU Gang, SONG Guangling, LIN Haichao, CAO Chu'nan, Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, **17**(3), 215(1998)
(刘宏伟, 许　刚, 宋光铃, 林海潮, 曹楚南, 防锈颜料三聚磷酸铝作用机理的EIS研究, 中国腐蚀与防护学报, **17**(3), 215(1998))

3 DONG Yanming, *Handbook of Polymer* (Beijing, Sinopec Press, 2004)
(董炎明, 高分子分析手册 (北京, 中国石化出版社, 2004)

4 Y. S. Hao, F. C. Liu, En-Hou Han, Saima Anjum, G. B. Xu, The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating, Corrosion Science, **69**, 77(2013)

5 FANG Jianjun, MA Shengjun, SHEN Haiying, Research, anticorrosive properties of modified zinc phosphate coating industry, **39**(10), 57(2009)
(方健君, 马胜军, 沈海鹰, 改性磷酸锌的防腐性能研究, 涂料工业, **39**(10), 57(2009))

6 YANG Zongzhi, Department of development of zinc phosphate/non-toxic anticorrosive pigment, China Coatings, **6**, 41(2001)
(杨宗志, 磷酸锌系/无毒防锈颜料的发展, 中国涂料, **6**, 41(2001))

7 CAO Jia, SHAO Yawei, ZHANG Tao, MENG Guozhe, Roles of zinc phosphate on the corrosion of scratched epoxy coating, Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, **29**(6), 437 (2009)
(曹　佳, 邵亚微, 张　涛, 孟国哲, 磷酸锌对环氧涂层破损处金属的缓蚀作用, 中国腐蚀与防护学报, **29**(6), 437(2009))

8 F. Zhang, Z. S. Zhao, R. Q. Tan, Selective and effective adsorption of methyl blue by barium phosphate nano-flake, Journal of Colloid and Interface Science, **386**, 277(2012)

9 D. M. Brasher, A. H. Kingsbury, Plasma-polymerized coatings used as presentment for aluminum alloys, Journal of Applied Chemistry, **4**, 62(1954)

